

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-528866

(P2002-528866A)

(43) 公表日 平成14年9月3日(2002.9.3)

(51) IntCl. ¹	識別記号	P I	サーチコード(参考)
H 0 1 M	4/88	H 0 1 M	4/89 K 5 H 0 1 8
	4/86		4/86 B 5 H 0 2 6
	8/06		8/06 A 5 H 0 2 7
	8/10		8/10

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2000-577724(P2000-577724)
 (86) (22) 出願日 平成11年10月14日(1999.10.14)
 (86) 翻訳文提出日 平成13年4月16日(2001.4.16)
 (86) 国際出願番号 P C T / C A 9 9 / 0 0 9 4 6
 (87) 国際公開番号 W O 0 0 / 2 4 0 7 2
 (87) 国際公開日 平成12年4月27日(2000.4.27)
 (31) 優先権主張番号 0 9 / 1 7 3 , 8 4 5
 (32) 優先日 平成10年10月16日(1998.10.16)
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)
 (31) 優先権主張番号 0 9 / 2 2 2 , 5 0 7
 (32) 優先日 平成10年12月29日(1998.12.29)
 (33) 優先権主張国 米国 (U S)

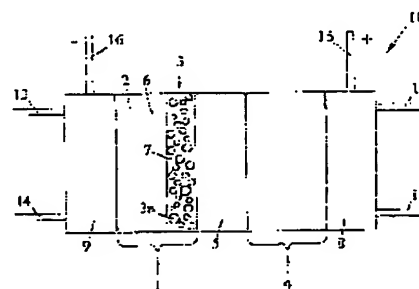
(71) 出願人 バラード パワー システムズ インコーポレイティド
 カナダ国、ブリティッシュ コロンビア
 プイ 5 ジェイ 5 ジェイ 9、バーナビー、
 グレンリヨン パークウェイ 9000
 (72) 発明者 ツアン、シウジュン
 カナダ国、ブリティッシュ コロンビア、
 リッチモンド、ウィリアムズ ロード
 11271
 (74) 代理人 弁理士 浅村 皓 (外 3 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池性能改善用電極基体のアイオノマー含浸

(57) 【要約】

電極触媒を担持し込む前にそして場合により電極触媒を塗布後にも電極基体にプロトン伝導性アイオノマーを含浸させることにより、触媒フィールド燃料電池性能が増大され得る。アイオノマー含浸は、炭素質基体を有する直接メタノール燃料電池アノードにとって特に効果的である。



BEST AVAILABLE COPY

(2)

特表2002-528866

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液体反応剤流が供給された電極を有する液体フィード固体ポリマー電解質燃料電池における燃料電池性能を改善する方法であって、前記電極は基体及び電極触媒を含み、以下：

前記基体に第一のプロトン伝導性アイオノマーを含浸させ；そして

前記電極触媒を前記含浸基体に塗布する、
工程を包含する、燃料電池性能の改善方法。

【請求項2】 前記電極が陽極（アノード）であり、前記反応剤流が液体燃料である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記液体燃料がメタノールである、請求項2に記載の方法。

【請求項4】 前記基体が炭素質である、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 前記炭素質基体が炭素繊維紙を含む、請求項4に記載の方法。

【請求項6】 前記第一のプロトン伝導性アイオノマーがポリ（パーフルオロスルホン酸）である、請求項1に記載の方法。

【請求項7】 前記基体に、約 0.1 mg/cm^2 ～約 0.3 mg/cm^2 のポリ（パーフルオロスルホン酸）を含浸させる、請求項6に記載の方法。

【請求項8】 前記電極触媒の塗布後、第二のプロトン伝導性アイオノマーを前記含浸基体に塗布する工程を更に包含する、請求項1に記載の方法。

【請求項9】 前記含浸基体中の前記第一のプロトン伝導性アイオノマーの塗布量と前記含浸基体に塗布された前記第二のプロトン伝導性アイオノマーの塗布量との合計が、約 0.4 mg/cm^2 ～約 0.6 mg/cm^2 の範囲内にある、請求項8に記載の方法。

【請求項10】 前記含浸基体中の前記第一のプロトン伝導性アイオノマーの塗布量が、前記含浸基体に塗布された前記第二のプロトン伝導性アイオノマーの塗布量とほぼ同等である、請求項9に記載の方法。

【請求項11】 前記第二のプロトン伝導性アイオノマーが、前記第一のプロトン伝導性ポリマーと実質的に同じである、請求項8に記載の方法。

【請求項12】 前記含浸が、前記第一のプロトン伝導性アイオノマーを含

(3)

特表2002-528866

む溶液に前記基体を浸漬させることを包含する、請求項1に記載の方法。

【請求項13】 前記溶液が、アルコールを含む溶媒中に約1重量%の前記第一のプロトン伝導性アイオノマーを含む、請求項12に記載の方法。

【請求項14】 前記含浸が、前記第一のプロトン伝導性アイオノマーを含む溶液を前記基体に噴霧することを包含する、請求項1に記載の方法。

【請求項15】 前記電極触媒を、水性インク中で前記含浸基体に塗布する、請求項1に記載の方法。

【請求項16】 前記水性インクが第三のプロトン伝導性アイオノマーを含む、請求項15に記載の方法。

【請求項17】 前記第三のプロトン伝導性アイオノマーが前記第一のプロトン伝導性ポリマーと実質的に同じである、請求項16に記載の方法。

【請求項18】 前記含浸基体中の前記第三のプロトン伝導性アイオノマーの塗布量が、約0.5 mg/cm²未満である、請求項16に記載の方法。

【請求項19】 前記電極触媒が白金及びルテニウムを含む、請求項3に記載の方法。

【請求項20】 液体反応剤流が供給された電極を含む液体フィード固体ポリマー電解質燃料電池であって、前記電極は基体及び電極触媒を含み、しかも、前記基体は第一のプロトン伝導性アイオノマーで含浸されており、前記電極触媒は前記含浸基体に塗布されている、前記の燃料電池。

【請求項21】 前記電極が陽極（アノード）であり、前記反応剤流が液体燃料である、請求項20に記載の液体フィード固体ポリマー電解質燃料電池。

(4)

特表2002-528866

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、燃料電池電極基体のアイオノマー含浸を包含する燃料電池性能を改善する方法に関する。特に、本発明は、直接メタノール燃料電池(DMFCs)(direct methanol fuel cells)などの液体フィード燃料電池の性能を改善する方法に関する。

【0002】

(発明の背景)

電気化学燃料電池は反応剤(reactants:反応物)、すなわち、燃料及び酸化剤流体流を転化させて、電力及び反応生成物を発生させる。電気化学燃料電池は、2つの電極、すなわちカソード(陰極)とアノード(陽極)との間に配置された電解質を一般的に使用する。電極触媒(electrocatalyst)は、電極で所望の電気化学反応を引き起こすのに必要とされる。電極触媒に加えて、電極は、電極触媒が配置される多孔性導電性シート材料または「電極基体」をも含むことがある。電極触媒はメタルブラック(metal black)、合金または担持金属触媒、例えば炭素上の白金、であってもよい。

【0003】

特に魅力的な燃料電池は、膜電極集合体(「MEA」)を使用する固体ポリマー電解質燃料電池である。MEAは、2つの電極層間に配置されたイオン交換膜または固体ポリマー電極である。各電極基体の一方の表面を横切るように反応剤を向けるための流れ場プレート(flow field plates)は、MEAの各側上に配置される。

【0004】

電極触媒は、電極基体上または膜電解質上のどちらか上の層にそれを塗布(apply:適用)することにより、固体ポリマー燃料電池内の電極/電解質界面に組み込むことができる。前者の場合には、電極触媒粒子は液体と典型的に混合されてスラリーまたはインク(ink)を形成し、その後電極基体に塗布される。ある範囲までスラリーが基体表面を好ましくは濡らす一方で、所望の膜電解質界面に

(5)

特表2002-528866

は位置しないであろう他の触媒または該基体内に、それはあまり深くは染み込まないことは重要である。

【0005】

効果的な電極触媒サイトは、反応剤に利用可能 (accessible) で、燃料電池集電器に電氣的に接続しており、そして、燃料電池電解質にイオンの接続している。電子およびプロトンはアノード電極触媒で典型的に発生する。導電性アノードは、電流を伝導する外部電気回路に接続している。電解質は典型的にはプロトン伝導体であり、アノード電極触媒で発生したプロトンは電解質を通してカソードへ移動する。もしプロトンが電解質へイオン運搬される手段を持たないならば、電極触媒サイトは前向きには使用されない。従って、電極触媒粒子の外部表面をイオン伝導性アイオノマーコーティングで被覆することが、電極触媒表面サイトと電解質との間に改善されたイオン伝導性経路を与えることにより電極触媒外部表面積の使用を増加させそして燃料電池性能を増加させるために使用されてきた。アイオノマーは、触媒インク中に組み込まれることができ、あるいは、触媒被覆基体上に後で塗布されることができる。

【0006】

電気化学燃料電池性能の尺度は、所定の電流密度での電池からの電圧出力である。より高い性能は、所定の電流密度でのより高い電圧出力または所定の電圧出力でのより高い電流密度と関連づけられる。電極触媒の効果的な使用を増加させると、同じ量の電極触媒が燃料電池での電気化学的転化の速度をより高くすることを可能にし、それは性能の改善となる。

【0007】

広い範囲の反応剤が電気化学燃料電池に使用されることができ、そのような反応剤はガス状流または液体流中に供給されてもよい。例えば、燃料流は、実質的に純粋の水素ガス、ガス状の水素含有リフォーマート流、または直接メタノール燃料電池 (DMFC) 中の水性メタノールであってもよい。たとえば、酸化剤は、実質的に純粋な酸素または空気などの希釈酸素流であってもよい。

【0008】

液体反応剤流上で作用する固体ポリマー燃料電池 (「液体フィード燃料電池」

(6)

特表2002-528866

）は、ガス状反応剤流上で作用するものとはいくらか異なる要求を有している。液体反応剤流を効果的に分配し反応剤を電極触媒層と接触させるための要求は、ガス流のものとは異なる。例えば、PTFEなどの疎水性成分は、ガス状フィード燃料電池で典型的に使用され、その一部は、電極をより濡れにくくし（less wettable）、「フラッディング」を妨げる。（フラッディングは、一般には、電極中の細孔が反応生成物である水などの液体で非常に一杯なので電極を通るガス状反応剤の流れが妨げられるようになる状態を、いう。）しかし、液体フィード燃料電池では、反応剤の電極触媒サイトへの利用を改善するために、液体燃料流によって、アノード内の成分（たとえば、触媒層）をより濡れやすくすることが望まれることがある。

【0009】

初期のDMFCsでは、アノードでのプロトン伝導性を高めるために、液体メタノール燃料流中に硫酸が組み込まれた。しかし、硫酸の存在は、他の点で燃料電池の性能を制限することがあり、そして、腐食の理由で燃料電池ハードウェア上の制約を課すことがある。酸電解質添加物は、DMFCからの妥当な性能を得るのにもはや必要とは考えられていない。その代わりに、触媒層の近接でのアノードのアイオノマー被覆は、満足できるプロトン伝導性を与えることができる。そのようなアイオノマー被覆は濡れをも改善しそれゆえに水性メタノール燃料の利用を改善することがある。

【0010】

DMFCアノードの濡れを改善することが一般的には望まれることがあるように思えるのに対し、アノードそれ自体の濡れを改善する処理は、必ずしも正味の性能改善にはならない。例えば、アイオノマー被覆もまた、電子、液体燃料、及び反応生成物ガス（例えば、メタノール酸化からの二酸化炭素）の輸送への障壁として作用することがあり、それにより、燃料電池の正味の性能は低下する。こうして、そのような処理の正味の効果は、必ずしも予測できるとは限らない。最近、本出願と同じ出願人により1998年10月16日に出願されその全体がすでに参考のためここに引用されている米国特許出願番号第09/173,845号に、液体フィード燃料電池の性能は、電極触媒の適用前に燃料電池の電極基体

(7)

特表2002-528866

にアイオノマーを含浸させることにより改善され得ることが、開示された。電極触媒が塗布された後、追加のアイオノマーを塗布することは有利であることがある。

【0011】

(発明の開示)

アイオノマー含浸法が、液体フィード固体ポリマー電解質燃料電池の性能を改善するために使用されてもよい。操作の際、液体フィード燃料電池は、液体反応剤流が供給された少なくとも1つの電極を有する。電極は基体と電極触媒を含み、その方法は、含浸基体に電極触媒を塗布する前に基体に第一のプロトン伝導性アイオノマーを含浸させることを包含する。そのような含浸は、直接液体フィード燃料電池の電極で使用される炭素質基体（例えば、炭素繊維紙）と使用するのに有利であることがわかった。この時に使用されるのに最も一般的な液体反応剤流は、主に燃料流であり、これは、アルコールの水溶液、エーテルなどを含む。含浸は、直接メタノール燃料電池(DMFCs)のアノードで使用されるのが特に有利である。現在、DMFCsに使用される好ましい電極触媒は、白金及びルテニウム合金である。

【0012】

第一のプロトン伝導性アイオノマーは、フッ素化及びパーフルオロ化官能性化ポリオレフィン及びポリエーテルまたはポリスチレンを含む様々なアイオノマーから選択されてもよい。それは、電極基体が組み入れられるべきMEAの膜電解質と同様であってもよい。例えば、第一のプロトン伝導性アイオノマーは、DuPontから購入可能な様々な当量のNafion(商標)などのポリ(パーフルオロスルホン酸)(sulphonic acid)であってもよい。燃料電池性能は、基体に約0.1 mg/cm²~約0.3 mg/cm²の塗布量のポリ(パーフルオロスルホン酸)を含浸させた時、改善できる。

【0013】

好ましくは、第二のプロトン伝導性アイオノマーが、電極触媒の塗布(application:適用)後に前記含浸基体に塗布され、性能が更に改善される。好ましくは、該含浸基体中の第一のプロトン伝導性アイオノマーの塗布量と該含浸基体に

(8)

特表2002-528866

塗布された第二のプロトン伝導性アイオノマーの塗布量との合計は、約 $0.4 \text{ mg/cm}^2 \sim 0.6 \text{ mg/cm}^2$ の範囲内にある。更に、前記基体に組み込まれた第一のプロトン伝導性アイオノマーの塗布量は、前記第二のプロトン伝導性アイオノマーの塗布量と好ましくはほぼ同等である。同じまたは異なるポリマーが、第一の及び第二のプロトン伝導性アイオノマーとして使用されてもよい。例えば、第一のプロトン伝導性アイオノマーとして、プロトン伝導性または濡れやすさを顕著に高めるポリマーを選択し、一方で、第二のプロトン伝導性アイオノマー用のMEA膜電解質と最も相容性のあるポリマーを選択するのが望ましいこともある。

【0014】

第一のプロトン伝導性アイオノマーを電極基体に含浸させることは、たとえば、第一のプロトン伝導性アイオノマーを含む溶液中に基体を浸漬させることなどの様々な技術を使用して、達成され得る。アルコール中に約1%の第一のプロトン伝導性アイオノマーを含む溶液が含浸に典型的に適している。含浸は、基体に同様のタイプの溶液を噴霧（スプレー）すること、はけ塗り（brush coating）、などによっても達成され得る。第二のプロトン伝導性アイオノマーの塗布は、同様のやり方で達成され得る。

【0015】

同様に、電極触媒は、例えばスクリーン印刷（screen printing）、スプレー塗装（spray coating）、ロール塗布（roll coating）、及びのり引き（spreading）などの様々な従来技術を使用して含浸基体に塗布されてもよい。しばしば、電極触媒は、水性インクの形で電極基体に塗布される。基体にアイオノマーを予め含浸させずに、このやり方で塗布された電極触媒が、基体の表面層に残る代わりに基体中に深く染み込んでもよい。電極触媒及び水に加えて、水性インクはしばしば、塗布された電極触媒用のバインダー（結合剤）として作用することができる第三のプロトン伝導性アイオノマーを含む。この第三のプロトン伝導性アイオノマーは、第一の及び第二のプロトン伝導性ポリマーと同じでも異なっていて、もまたよい。前記含浸基体中の第三のプロトン伝導性アイオノマーの塗布量が約 0.5 mg/cm^2 未満の時、燃料電池性能は改善されることがある。

(9)

特表2002-528866

【0016】

(好ましい態様の詳細な説明)

性能の改善は、電極触媒の塗布前に電極基体にアイオノマーを含浸させることにより、液体反応剤と使用される意図の様々な多孔性燃料電池電極で得られることができる。通常、そのような電極にとって、液体反応剤によって高度に濡れやすくすることが望ましい。しかし、これは、液体電極触媒インクが塗布される時にそれが望ましくない程度に基体中に染み込むことを困難にすることがある。そのような濡れやすい電極基体のアイオノマー含浸は、電極触媒インクが基体中に染み込む傾向を低減させることがある。このことは、そのような電極が含浸の結果としてより大きな改善を示す理由であるかもしれない。

【0017】

この時に、より一般に使用される液体反応剤流は燃料流であり、こうして好ましい態様は液体フィード燃料電池用の含浸アノードである。直接メタノール燃料電池(DMFC)用の含浸アノードが、特に好ましい。一般に、炭素繊維紙、炭素布(carbon cloth)、炭素繊維不織材料、及び、粒子状炭素を含む複合材料(例えば、炭素充填プラスチックメッシュ)を含む炭素質基体がDMFCに使用される。いかなる適切な電極触媒、例えば金属ブラック、担持金属触媒及び金属合金も、使用されてもよい。直接メタノール燃料電池では、現在好ましいアノード触媒は、白金とルテニウムとの合金を含む。

【0018】

選択された基体は、例えば、プロトン伝導性アイオノマーを含む溶液中にそれを数分間浸漬しその後キャリア溶媒を乾燥することにより、含浸されてもよい。多孔率および溶液に依存して、基体は多孔性を残すけれども、この方法は、一般的に、基体の容積全体にいくらかのアイオノマーを含浸させることとなる。別法として、主要表面の片方あるいは両方の主に近傍で基体に含浸させる他の含浸法(たとえば、スプレーあるいはスクリーン印刷あるいは他の塗布法)が使用されてもよい。好ましいプロトン伝導性アイオノマーは、様々な当量(例えば1100及び900当量)のNafion(商標)及びBAM(商標)トリフルオロスチレン系アイオノマー組成物を含む。基体の約0.1~0.3mg/cm²の

(10)

特表2002-528866

アイオノマー塗布量が効果的であることが示された。より低い塗布量は実質的な改善となるのに十分とはならないことがあるのに対し、より高い塗布量は、電極触媒粒子と導電性基体との間の電気接続及び／又は基体中のブロックポア (block pore: 細孔ブロック) に悪影響を与え始め、それにより反応剤を電極触媒に利用することを妨げることがある。

【0019】

浸漬法により基体中に組み込まれる単位面積当たりのアイオノマー重量 (塗布量) は、溶液中のアイオノマーの濃度に主に依存する。例えば、アルコール (例えばイソプロパノール) 中の1% Nafion (商標) ポリマー溶液は、前記範囲のアイオノマー塗布量の炭素質基体を調製するのに使用されることができる。例えばより高い濃度の溶液を使用してまたは複合浸漬／乾燥工程を経由することにより、より高い塗布量を得ることができる。

【0020】

電極触媒はその後含浸基体に塗布される。触媒塗布の様々な方法 (例えば、噴霧、スクリーン印刷、またはその上にスラリーを印刷するインクジェット印刷など) が公知である。一般に、溶液中にプロトン伝導性アイオノマーを含む水性インクの形で、電極触媒は塗布される。所望なら、インク中のアイオノマーは、含浸で使用されるものと同じでもよい。

【0021】

電極触媒化された含浸基体は、その後、第一の含浸で使用されたのと同様のやり方でプロトン伝導性アイオノマーで更に被覆あるいは含浸させてもよい。合計のアイオノマー塗布量と同様に、これらの前触媒及び後触媒含浸の各々で基体中に導入されたアイオノマーの相対塗布量は、燃料電池性能に大きな影響を与えることがわかった。例えば、 $0.4 \sim 0.6 \text{ mg/cm}^2$ のオーダーの合計塗布量を与える前触媒及び後触媒含浸でのほぼ同等の塗布量のアイオノマーを組み込むことは、以下の実施例に図示されているように、ある態様にとって、好ましい。しかし、好ましい塗布量は、燃料電池の構成及び操作条件で異なることがあり、こうして、いかなる所望の態様での好ましい塗布量を決定するためには、いくつかのルーチンによる最適化が必要となることがある。そのようないかなるルーチ

(11)

特表2002-528866

ンによる最適化で考慮される他の可変のものは、電極触媒含有インクに導入されるアイオノマーの量である。

【0022】

上記のようにアノードを作った後、アノードを含む液体フィード燃料電池は従来のように組み立てられてもよい。図1は、電極触媒層3の塗布前にアイオノマーを含浸させた炭素質基体2を含む多孔性アノード1を含有する典型的な燃料電池集合体10を概略的に示す。燃料電池集合体10は、固体ポリマー膜電解質5に結合した多孔性アノード1及び多孔性カソード4を含む少なくとも一つの膜電極集合体(MEA)を含有する。電極触媒3aは、炭素質基体2と膜電解質5との間の界面に配置される。アイオノマー6は、前述の含浸の結果として多孔性基体の全体にわたって好ましくは分散される。アイオノマー7もまたアイオノマーインク溶液中の電極触媒3aの塗布の結果として塗布された電極触媒層3の全体にわたって好ましくは分散される。あるいは、アイオノマー7は、電極触媒3aの沈着後に、他の含浸工程で塗布されてもよい。(カソード4上の電極触媒層は図示されていない。) 酸化剤流れ場8および液体燃料流れ場9は、膜電解質5の反対の面上のカソード4およびアノード基体2に対して各々押し付けられる。燃料電池集合体10は、酸化剤入口11、酸化剤出口12、液体燃料流入口13、及び液体燃料流出口14を有する。電力は、各々正端子及び負端子15及び16を介して該燃料電池から得られる。

【0023】

理論により拘束されないが、上記含浸法に関連した性能の改善は、いくつかの理由により生じるかもしれない。最初のアイオノマー含浸は、多孔性基体表面積の大きな部分にわたって配置されたアイオノマーの薄膜になりやすい。その被覆は細孔のサイズを低減させ、含浸基体の濡れやすさを変えることがある。前者の効果は、電極触媒が基体中にあまりにも深く染み込む傾向を低減させることがあり、こうして好ましく位置されたMEAの基体/膜界面にそれを局部集中させ続ける。もし後者の効果が電極触媒インクにより基体の濡れやすさを低減させるならば、これは、電極触媒が基体の中に過度に染み込むのを妨げることもまた期待させるであろう。含浸が基体の濡れやすさを増加させるかあるいは減少させるか

(12)

特表2002-528866

は、基体の最初の性質と特性に依存する。更に、電極基体上のアイオノマー被覆は、電極触媒の沈着の前あるいは後に塗布されようと、反応剤と生成物（例えば、メタノール、 CO_2 ）の輸送を一般的にはより良好にすることがある。しかし、アイオノマー分配は、もしいくらかが電極触媒の沈着前に（基体と電極触媒との「間に」）組み込まれるならば、そのような輸送にとって優れていることがある。

【0024】

以下の実施例が、本発明の異なる態様及び側面を例証するのに含まれたが、いかなるやり方においても限定されるものとしてこれらは解釈されるべきではない。以下の実施例1および2（a）は、上述した米国特許出願第09/173,845号の実施例4（c）および4（d）に各々対応する。これらの実施例もまた、液体フィード燃料電池に電極触媒を適用する前にアノード基体を電気化学的に酸化する潜在的な利益を示す。

【0025】

実施例1

一連の4個の燃料電池アノードを調製し、試験電池におけるアノード基体を電気化学的に酸化しアイオノマー含浸する効果を評価した。4個の断片の 5.7 cm^2 の炭素繊維紙（TorayからのTGP-H-090グレード）を、模型仕上げの試験燃料電池用のアノードを組み立てるのに使用した。0.5Mの H_2SO_4 及びグラファイト対極を含むビーカー電池中で、2個の断片を、3Aの一定電流及び約4Vの電池電圧で10分間、電気化学的に酸化した。これらの試験アノード基体を、酸化処理後にビーカー電池から取りだし、その後水中ですすぎ乾燥した。他の2個の断片は、比較の目的のため、電気化学的に処理しなかった。次に、これらの処理された断片及び未処理の断片の各々の1つに、電極触媒の塗布前にアイオノマーを含浸させた。アイオノマー含浸は、イソプロパノールの1% Nafion（商標）アイオノマー溶液中に基体を浸漬し約 0.3 mg/cm^2 のアイオノマー塗布量を与えることにより、達成した。その後、約 4 mg/cm^2 の触媒を、Johnson-Mattheyから市販のPt-Ru（1:1原子比）合金触媒と脱水イオン水を含む水性触媒インクを使用する各試験アノード基体の表面に、ス

(13)

特表2002-528866

パチュラを使用して手で塗布した。該酸化処理し含浸させた基体は、アイオノマーを含浸させなかった酸化処理基体よりも、塗布された水性触媒インクにより、目立ってより濡れなかった。その後、Nafion (商標) アイオノマーを、1%プロパノール溶液中で各試験アノード基体に塗布し、約 0.3 mg/cm^2 の塗布量を与えた。

【0026】

従来の空気カソード及びNafion (商標) 117膜を有する試験アノードから成るMEAsを使用する小スケールの燃料電池を使用して、実際の燃料電池環境でのメタノール酸化速度を試験した。流れ場プレート (flow field plates) を、カソードとアノードの両方に対して押し付け、液体の 0.5 M の CH_3OH 燃料流及び空気酸化剤を、夫々、各々に向けた。燃料電池を、 95°C で約 14 mLpm の燃料流速及び約 0.23 SLpm の空気流速で操作した。燃料及び空気の化学量論比は、夫々、 300 mA/cm^2 で約 3.8 及び 12.5 であった。

【0027】

図2に、4個のアノードを使用した電池電圧対電流密度のプロットを示す。図2では、触媒塗布前にアイオノマーを含浸させなかった処理及び未処理のアノードは、夫々、A及びBで示した。触媒塗布前にアイオノマーを含浸させた処理及び未処理のアノードは、夫々、C及びDで示した。アノード調製上の相違を、表1に要約する。

【0028】

【表1】

表1

アノード	酸化した?	アイオノマーを含浸させた?
A	Y	N
B	N	N
C	Y	Y
D	N	Y

【0029】

プロットDとBの比較は、電極触媒の塗布前にNafion (商標) を基体 (

(14)

特表2002-528866

酸化処理しなかったもの)に含浸させることは、有意な性能の改善となることを示している。更に、含浸させ酸化処理したアノード基体Cを組み込んだ電池は、酸化処理しなかったが含浸させた基体Dを組み込んだ電池に比べ、あらゆる電流密度で有意な性能の改善を示した。こうして、酸化処理もまたこの場合には有益にみえる。しかし、酸化処理したが含浸させなかったアノード基体Aを含む燃料電池は、未処理アノード基体Bを含む比較燃料電池と比較して、特に高い電流密度では、期待はずれの性能を示している。こうして、含浸なしでは、酸化処理はここでは性能に対して不利のようである。一方、酸化処理なしでは、含浸はそれでも有益のようである。

【0030】

実施例2

(a)より大きい試験燃料電池用のアノードを組み立てるために、3個の断片の 49 cm^2 のTGP-H-090を使用した。E及びFで示された2個の断片を、5Aの一定電流及び約4Vの電池電圧で10分間、上記のように電気化学的に酸化した。Gで示された残りの断片は、比較の目的のため、未処理のままとした。その後すべての3個の基体に上記実施例1のようにアイオノマーを含浸させた。ただし、基体Fは2回含浸させ、水性の触媒インクの塗布前に約 0.6 mg/cm^2 (E及びGの約 0.3 mg/cm^2 に対して)の合計Nafion (商標)塗布量となった。その後実施例1のようにアノード製造を終えた。

【0031】

燃料電池がより大きくそしてNafion (商標) 1135膜を使用した以外は実施例1と同様にして、燃料電池の組み立てを行った。燃料流は燃料化学量論比3の水性の0.4Mの CH_3OH であり、酸化剤空気を110℃で化学量論比2で使用した。

【0032】

図3に、3個のアノード基体を使用した電池電圧対電流密度のプロットを示す。ここでは、二重に含浸させたアノード基体Fでは、基体Gを組み込んだ電池に比べて、最も高い電流密度では、有意な正味の性能改善が観察された。この改善は、酸化処理又は余分の含浸から生じるのかもしれない。酸化処理及び含浸によ

(15)

特表2002-528866

る正味の性能改善は、実施例1で観察されたものほど大きくない。このことは、Nafion（商標）1135膜ではNafion（商標）117膜よりもより大きなクロスオーバーが予測されるので、これらの実験では増大されたメタノールクロスオーバーの結果であるかもしれない。

【0033】

(b) 実施例2(a)のようにより大きい試験燃料電池用のアノードH、I、Jを組み立てるために、更に3個の断片の 49 cm^2 のTGP-H-090を使用した。これらの断片のいずれも電気化学的に酸化しなかった。含浸、電極触媒塗布方法、及びそれに続くアイオノマー塗布（すなわち、後電極触媒塗布）の組合せの影響を観察するため、各々の場合に、異なった調製技術を使用した。したがって、いくつかの場合には、スプレー技術を使って電極触媒を塗布した。実施例2(a)及び2(b)での各アノード用に使われた調製技術を、表2に要約する。

【0034】

【表2】

表2

アノード	酸化した？	アイオノマーを 含浸させた？	電極触媒は手動 又は噴霧した？	後電極触媒アイ オノマーは？
E	Y	Y	手動	Y
F	Y	Y (2回)	手動	Y
G	N	Y	手動	Y
H	N	N	手動	Y
I	N	N	噴霧	N
J	N	Y	噴霧	Y

【0035】

実施例2(a)のように燃料電池を組み立て試験した。(Gを含め)酸化しなかったアノード基体を使用した電池電圧対電流密度のプロットを図4に示す。含浸基体G及びJの電池は、また、含浸させなかった基体H及びIの電池よりも良好に機能した。この結果は、電極触媒塗布及び／又はそれに続くアイオノマー塗布の方法もまた性能へ影響することがある、ことをも示唆している。それにもかかわらず、電極触媒塗布に依存せずに、及び酸化基体処理またはそれに続くアイ

(16)

特表2002-528866

オノマー塗布が実施されるか否かに依存せずに、電極触媒の塗布前に基体にアイオノマーを含浸させた時には燃料電池性能は一貫して改善されることを、実施例2(a)及び2(b)の結果全体が例証している。

【0036】

実施例3

最初のアイオノマー含浸工程の間に、及び、電極触媒のスプレー（噴霧）塗布に続く次の塗布工程で組み込まれたアイオノマー塗布量を変えて、別の一連の4個の5.7 cm²の燃料電池アノードを調製した。また、溶液中にアイオノマー及び電極触媒を含む水性インクを使用した。他の点では、実施例1のように4個の5.7 cm²のアノードを調製した。各アノードでの各段階で組み込まれた塗布量を表3に要約する。

【0037】

【表3】

表3

アノード	含浸基体中の アイオノマー 塗布量 (mg/cm ²)	触媒インクから のアイオノマー 塗布量 (mg/cm ²)	触媒後に塗布 したアイオノ マー塗布量 (mg/cm ²)	合計のアイオ ノマー塗布量 (mg/cm ²)
K	0.29	0.49	0.25	1.03
L	0.29	0.49	0	0.78
M	0	0.45	0.42	0.87
N	0	0.45	0	0.45

【0038】

これらのアノードを使って小スケールの燃料電池を再び製造し、そして、それらを約85 mL p mの燃料流速及び約4.5 s L p mの空気流速で操作した以外は実施例1におけるように試験した。燃料及び空気の化学量論比は、夫々、200 mA/cm²で約1.9及び12.5であった。この4個のアノードの各々を使った電池の電池電圧対電流密度のプロットを図5に示す。再び、電極触媒の塗布前にアイオノマーを含浸させたアノード（K、L）を有する電池では、含浸させなかったもの（M、N）よりも良好な性能を示している。アノードKを有する電

(17)

特表2002-528866

池は、低い電流密度では、アノードLを有する電池よりも良好な性能を示した。これはおそらく、より大きい合計アイオノマー塗布量の結果であろう。

【0039】

実施例4

電極触媒塗布前後に組み込まれたアイオノマー塗布量の電池性能への影響を調べるために、一連の13個の5.7 cm²の燃料電池アノードを調製した。アノードは、アイオノマー塗布量を変えた以外は実施例1におけるように調製した。含浸用に1%アイオノマー溶液を及びそれに続く塗布用に約0.5~1%アイオノマー溶液を使用して、合計して約0.4~0.6 mg/cm²となるアイオノマー塗布量を得ることができた。これらのアノードの各々を使用して小スケールの燃料電池を製造し、実施例3のように燃料電池を試験した。図6に、これらの電池の各々における電池電圧対電流密度のプロットを示す。各電池でのmg/cm²単位のアイオノマー塗布量は、アイオノマー塗布量軸上に合計量として表してある。該合計量の最初の数は、電極触媒の塗布前の含浸を経由して得られたアイオノマー塗布量を表し、一方、2番目の数は電極触媒塗布に引き続いて塗布された追加のアイオノマー塗布量を表している。図6では、電池アノードでの合計のアイオノマー塗布量が増加して対応するように、順番にプロットした。したがって、最も近くに寄っているプロットは最小のアイオノマーを含む電池アノードのものであり、一方、最も遠くにあるプロットは最大のアイオノマーを含む電極のものである。

【0040】

図6にみられるように、合計のアイオノマー塗布量と性能には何の滑らかな傾向もない。しかし、約0.4~0.6 mg/cm²の合計アイオノマー塗布量で、最良の性能が達成される。更に、含浸を経由して塗布された塗布量が、電極触媒塗布に引き続いて塗布された塗布量とほぼ同等の時に、最良の性能が達成されるようである。

【0041】

実施例5

最後に、アイオノマー溶液中に浸漬することよりもむしろスプレー（噴霧）技

(18)

特表2002-528866

術を使用して基体のアイオノマー含浸を達成した以外は、実施例4におけるように追加のアノードを調製した。このアノードは、電極触媒塗布前及び後に各々塗布された0.24及び0.23 mg/cm²のアノード塗布量を有していた。実施例4のように燃料電池を組立て試験した。図7に、この電池からの結果を、電極触媒塗布前及び後に浸漬により各々塗布された0.24及び0.24 mg/cm²と同様のアノード塗布量を有していた実施例4の電池から得られた結果と、比較する。性能に何の有意な相違もないようであり、このことは、含浸が浸漬法によるのと同じようにスプレー法でもうまく達成され得ることを示唆している。

【0042】

本発明の特定の要素、態様、及び適用をここに記述してきたが、本開示の本質及び範囲からはなれることなく、特に上述の教示を考慮して当業者により修正がなされてもよいので、本発明がこれらに限定されないことはもちろん理解できるであろう。

【図面の簡単な説明】

【図1】

液体フィード固体ポリマー電解質燃料電池の概略図である。

【図2】

異なって含浸及び／又は酸化した様々なアノード基体を組み込んだ実施例1の燃料電池の、電圧対電流密度のプロットを示す。

【図3】

異なって含浸及び／又は酸化した様々なアノード基体を組み込んだ実施例2 (a) の燃料電池の、電圧対電流密度のプロットを示す。

【図4】

最初のアイオノマー含浸、電極触媒塗布法、及びそれ続くアイオノマー塗布に関して異なって調製されたアノード基体を組み込んだ実施例2 (b) の燃料電池の、電圧対電流密度のプロットを示す。

【図5】

電極触媒のスプレー塗布前の含浸及びそれ続くアイオノマーの塗布により様々なアイオノマー塗布量が組み込まれたアノード基体を有する実施例3の燃料電

(19)

特表2002-528866

池の、電圧対電流密度のプロットを示す。

【図6】

電極触媒の塗布の前及び後に組み込まれた様々なアイオノマー塗布量を有するアノード基体を有する実施例4の燃料電池の、電圧対電流密度のプロットを示す。

【図7】

スプレー技術または浸漬技術のどちらかを使用してアイオノマーを含浸させたアノード基体を組み込んだ実施例5の燃料電池の、電圧対電流密度のプロットの比較を示す。

【図1】

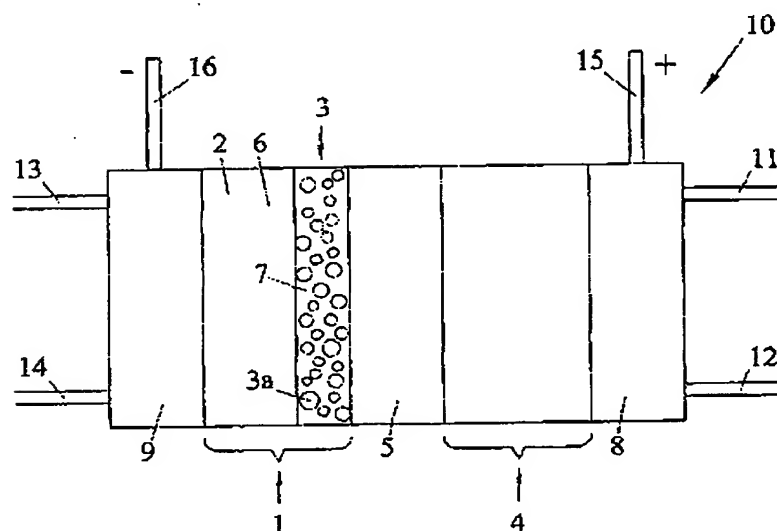
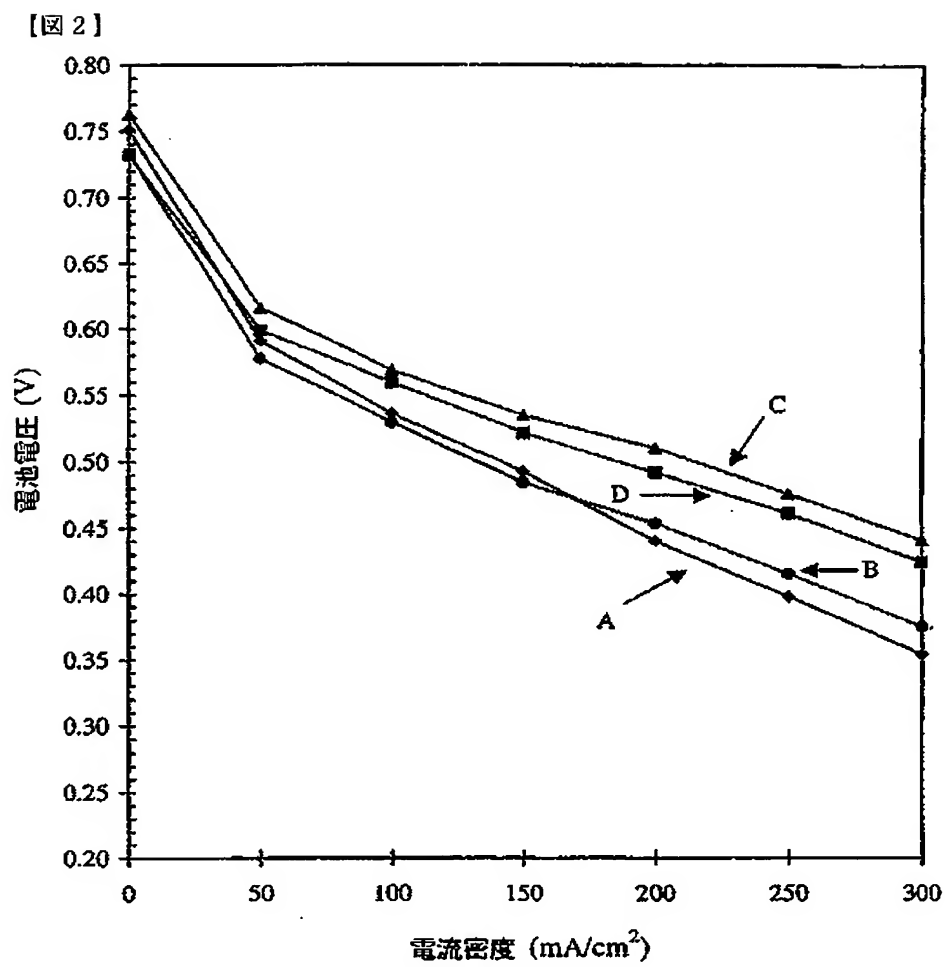


FIG. 1

(20)

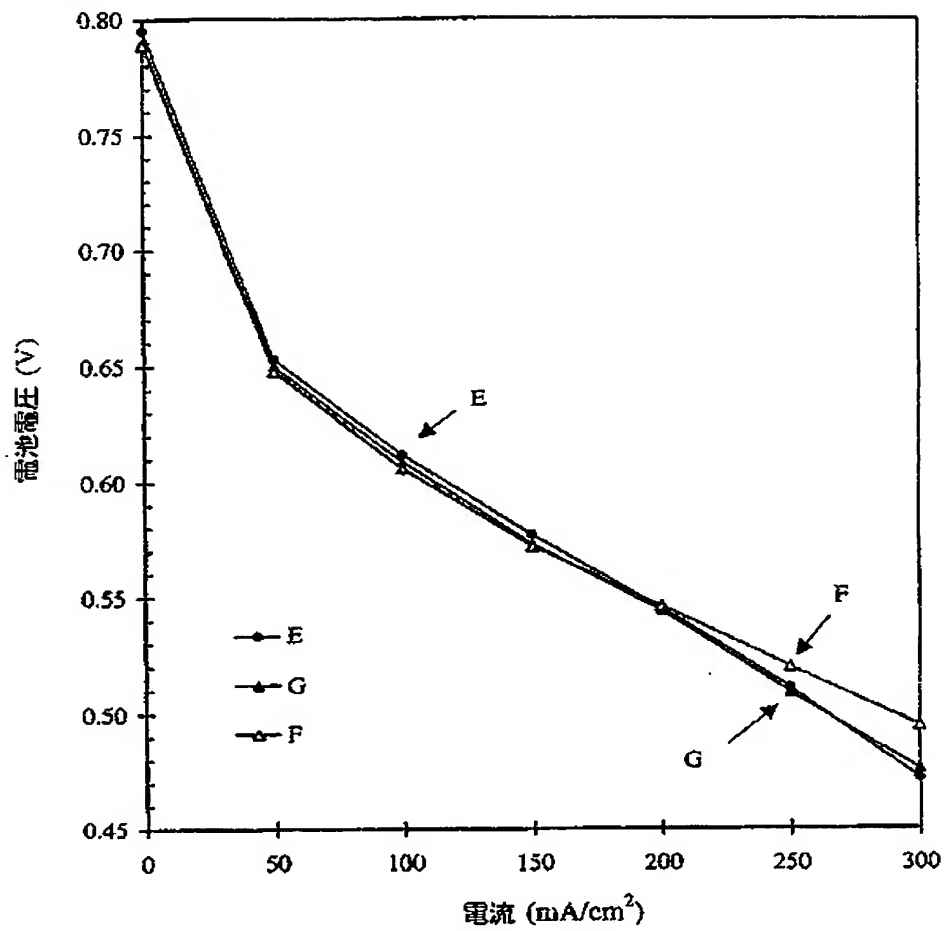
特表2002-528866



(21)

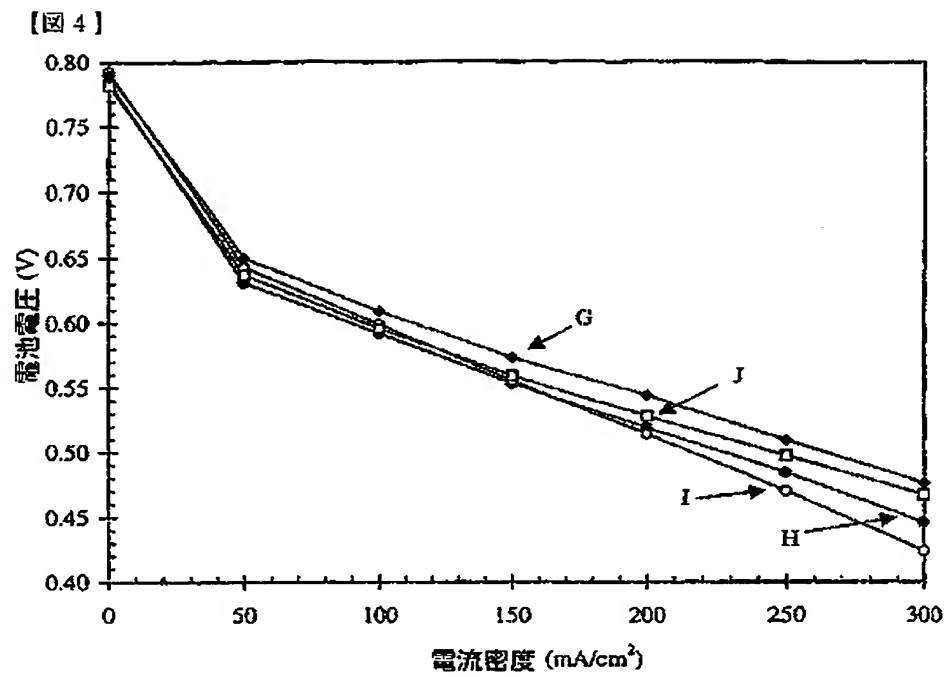
特表2002-528866

【図3】



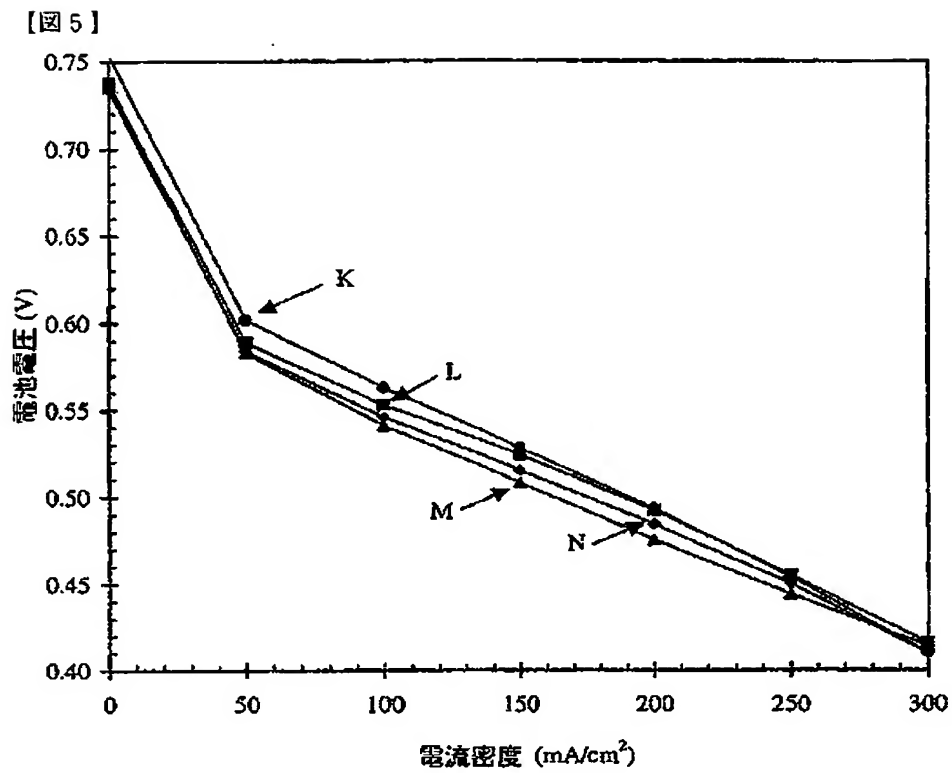
(22)

特表2002-528866



(23)

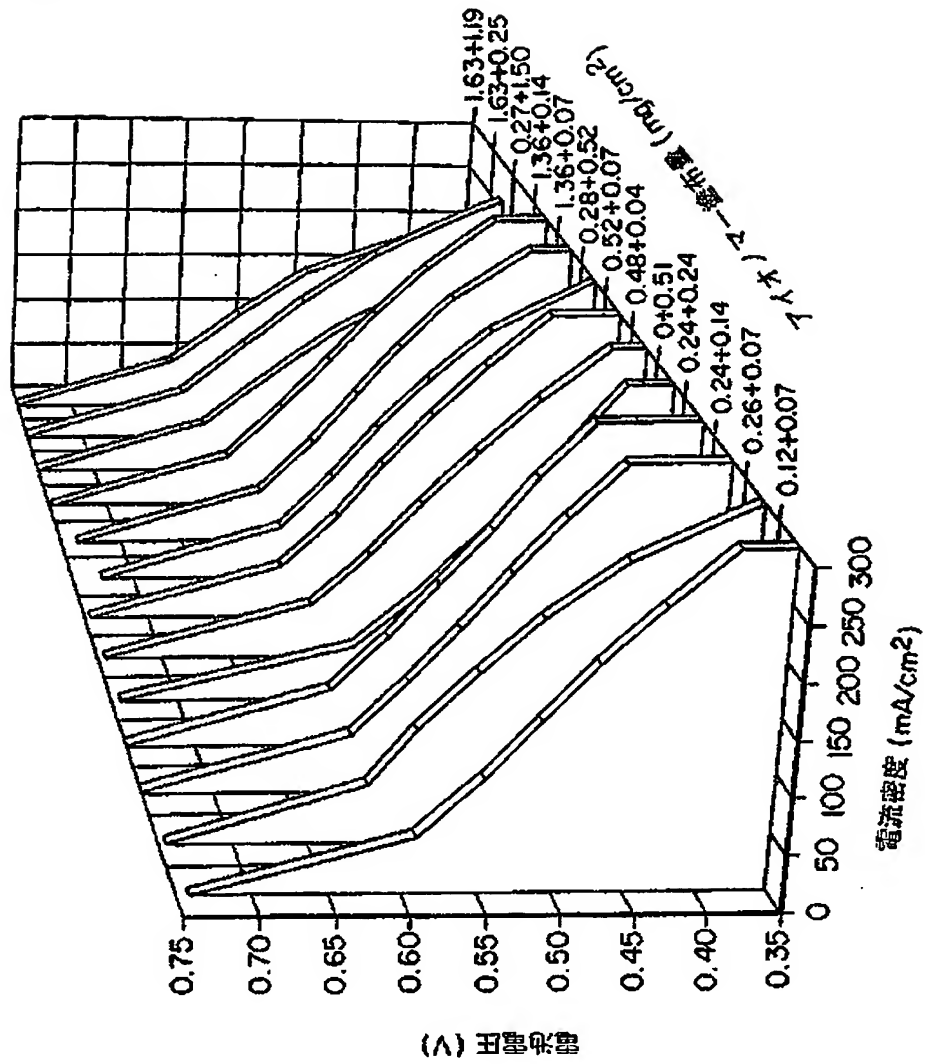
特表2002-528866



(24)

特表2002-528866

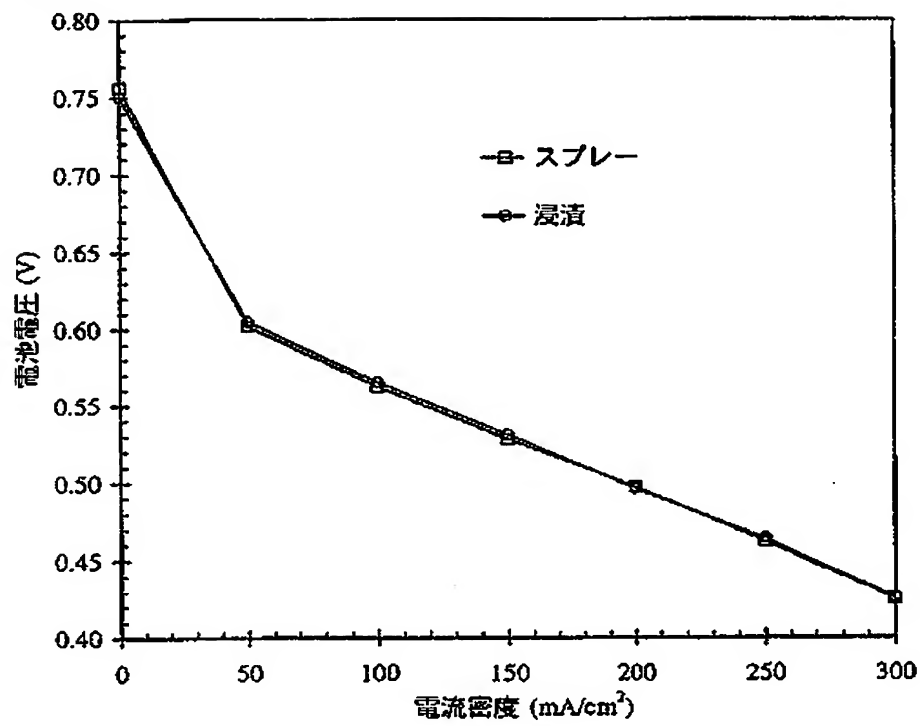
【図6】



(25)

特表2002-528866

【図7】



(26)

特表2002-528866

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M6/88 H01M8/10		International Application No. PCT/CA 99/00846
According to International Patent Classification (IPC) or to International classification and IPC		
B. FIELD OF SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 687 023 A (VITO) 13 December 1995 (1995-12-13) claims 8-10 figure 2	1-23
A	US 4 229 490 A (FRANK STEVEN N ET AL) 21 October 1980 (1980-10-21) abstract figure 3	1-23
D. OTHER DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box G.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents :		
W* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
E* earlier document but published on or after the international filing date		
L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another document or other special reason (see searching)		
O* document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
T* state document published after the international filing date or priority date and not in conformity with the application but cited to understand the principle or to verify the novelty of the invention		
C* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
P* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is considered with one or more other cited documents, each combination being obvious to a person skilled in the art		
S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
23 February 2000		14/03/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 6510 Patankou 2 NL-2200 MB Rijswijk T: (31-70) 340-5100, Tlx: 61 651 epo nl Fax: (31-70) 340-0010		Authorized officer Riba Villanova, M

Form PCT/ISA/210 (Recommendations) (July 1999)

page 1 of 2

(27)

特表2002-528866

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Invent. Jst Application No
 PCT/CA 99/00946

O.D.(Classification) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Status of documents, with indications, where appropriate, of the nature of passages	Relevance to claim no.
A	LEE S J ET AL: "Effects of Nitrogen Impregnation on performances of PEMFC electrodes" ELECTROCHIMICA ACTA, GB, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, vol. 43, no. 24, 21 August 1998 (1998-08-21), pages 3693-3701, XP004197725 ISSN: 0013-4686 abstract page 3694, column 1, line 35 -column 2, line 20	1-23
A	US 5 773 162 A (JEFFRIES-NAKAMURA BARBARA ET AL) 30 June 1998 (1998-06-30) abstract column 9, line 58 -column 12, line 61 claims	1-23
A	NO 96 12317 A (UNIV SOUTHERN CALIFORNIA ; CALIFORNIA INST OF TECH (US)) 25 April 1996 (1996-04-25) page 16, line 3 - line 28 page 27, line 5 -page 30, line 5 figures 7,9	1-23

Page PCT/CA/99/00946 (July 1999)

page 2 of 2

(28)

特表2002-528866

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Appl. No.
PCT/CA 99/00946

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0687023 A	13-12-1995	BE 1008455 A	07-05-1996
		AT 163805 T	15-03-1998
		WO 9534098 A	14-12-1995
		CA 2151104 A	08-12-1996
		DE 69501681 D	09-04-1998
		DE 69501681 T	20-03-1998
		JP 9501541 T	10-02-1997
		US 5561000 A	01-10-1996
US 4229490 A	21-10-1960	NONE	
US 5773162 A	30-06-1998	US 5645573 A	08-07-1997
		US 5599638 A	04-02-1997
		AU 1684997 A	27-06-1997
		CA 2240019 A	12-06-1997
		EP 0876685 A	11-11-1998
		JP 11510911 T	07-09-1999
		WO 9721256 A	12-06-1997
WO 9612317 A	25-04-1996	AU 8121994 A	06-05-1996
		BR 9406623 A	16-09-1997
		EP 0755576 A	29-01-1997
		JP 10507572 T	21-07-1998

Form PCT/ISA 26 (Information sheet) (July 1999)

(29)

特表2002-528866

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, CA, DE, GB, JP, US

(72)発明者 コルボウ、ケビン、マイケル
カナダ国 ブリティッシュ コロンビア、
ノース バンクーバー、 ファーンウッド
クレセント 1305

(72)発明者 ウイルキンソン、デビッド、ピー
カナダ国 ブリティッシュ コロンビア、
ノース バンクーバー、 コールマン ス
トリート 1391

F ターム(参考) 5H018 AA07 AS07 BB05 BB08 BB12
DD06 EE03 EE05 EE18 HH00
HH05
5H026 AA08 BB03 BB04 BB08 CX03
EE02 EE05 EE19 HH00 HH05
5H027 AA08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.